

VI. skupina PS, ns^2np^4

Kyslík, síra, selen, tellur, polonium

- ❖ **O** a **S** jsou nekovy (tvorí kovalentní vazby), **Se**, **Te** jsou polokovy, **Po** je typický kov
- ❖ **O** je druhý nejvíce elektronegativní prvek \Rightarrow vytváření oktetové konfigurace
- ❖ pro **O** je charakteristická tvorba π_p vazeb
- ❖ **S** a další prvky mají vakantní d -orbitaly a jsou schopny vytvářet se silně elektronegativními prvky (F, O) π_{pd} interakce
- ❖ **S** je schopna tyto orbitaly použít pro tvorbu vyšších koordinačních čísel (5 a 6) v uspořádání trigonální bipyramidy a oktaedru
- ❖ oxidační stupeň **VI+** je nejstabilnější u **S**, s rostoucím at. č. jeho stabilita klesá \Rightarrow vzrůst oxidačních vlastností oxidační vlastnosti především selenu
- ❖ s rost. at. č. roste stabilita oxid. stupně **IV+**
- ❖ pro **Po** je typický oxidační stupeň **II+**

Vlastnosti prvků VI. sk. PS

	O	S	Se	Te	Po
atomové číslo	8	16	34	52	84
rel. atomová hmotnost	15,9994	32,06	78,96	127,60	(209)
hustota [g cm ⁻³]	1,30	2,06	4,82	6,25	9,19
teplota tání °C	-218,8	119	217	452	246-54
teplota varu °C	-182,97	444,6	685	990	962
Koval. poloměr [pm]	73	104	117	137	164
ionizační energie [eV]	13,6	10,4	9,75	9,00	8,43
I_1					
I_2	35,1	23,4	21,3		
I_6	138,1	88,0			
Elektronegativita	3,50	2,44	2,48	2,01	1,76

Kyslík

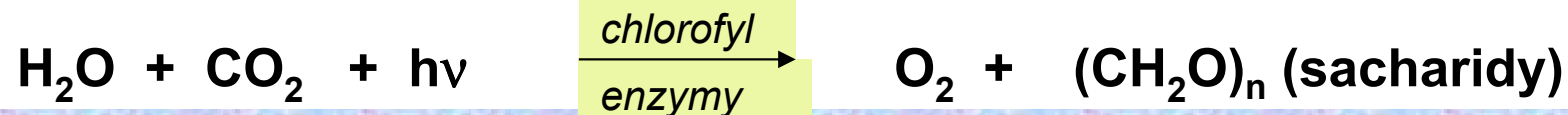
Výskyt

- nejhojnější biogenní prvek (45,5 % v hydro-, litho- a atmosféře)
- v zemské atmosféře (cca 21 obj. %) – dvě allotropické formy O_2 , O_3
- na Měsíci (44,6 %)
- přírodní kyslík je směs izotopů ^{16}O , ^{17}O (0,04 %) a ^{18}O (0,2 %)
(^{17}O pro NMR spektroskopii, ^{18}O pro IČ)

V zemské kůře:

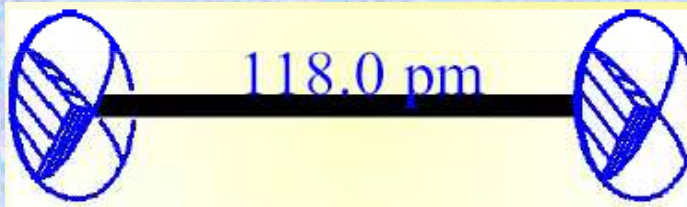
- VODA,
- OXIDY,
- A DALŠÍ KYSLÍKATÉ SLOUČENINY

Vznik dikyslíku fotosyntézou:



Dikyslík - molekula

b.t. $-218.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ b.v. $-182.97\text{ }^{\circ}\text{C}$

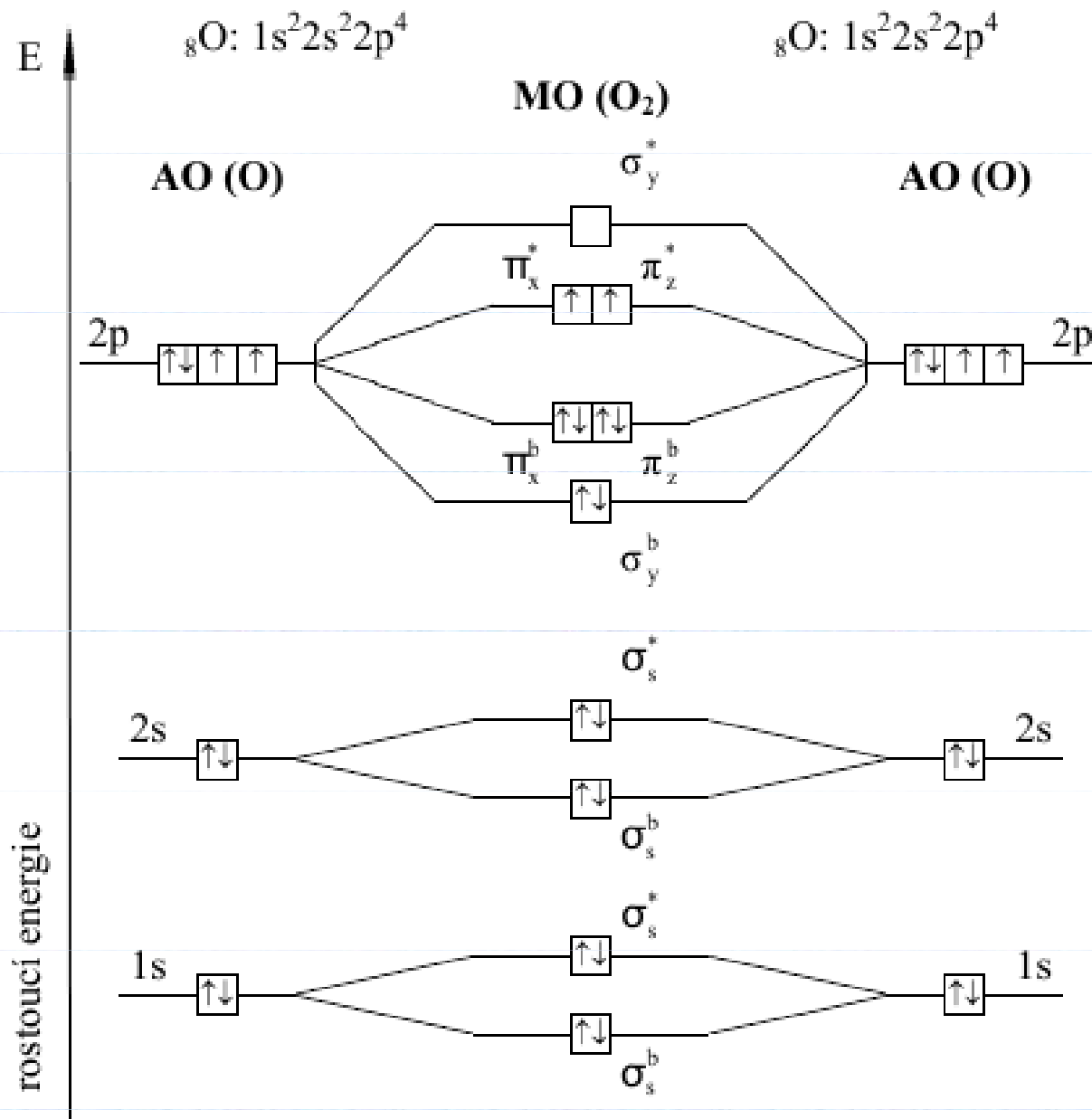


- v (s) tři krystalové modifikace
- v (l) a (s) - světlemodrý
- rozpustný omezeně ve vodě
- **je paramagnetický** (viz molekulový diagram) – tripletový kyslík

Vlastnosti kyslíku:

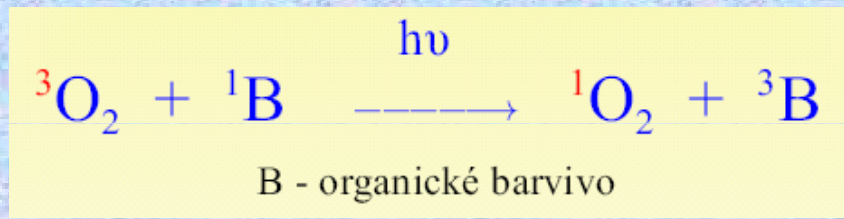
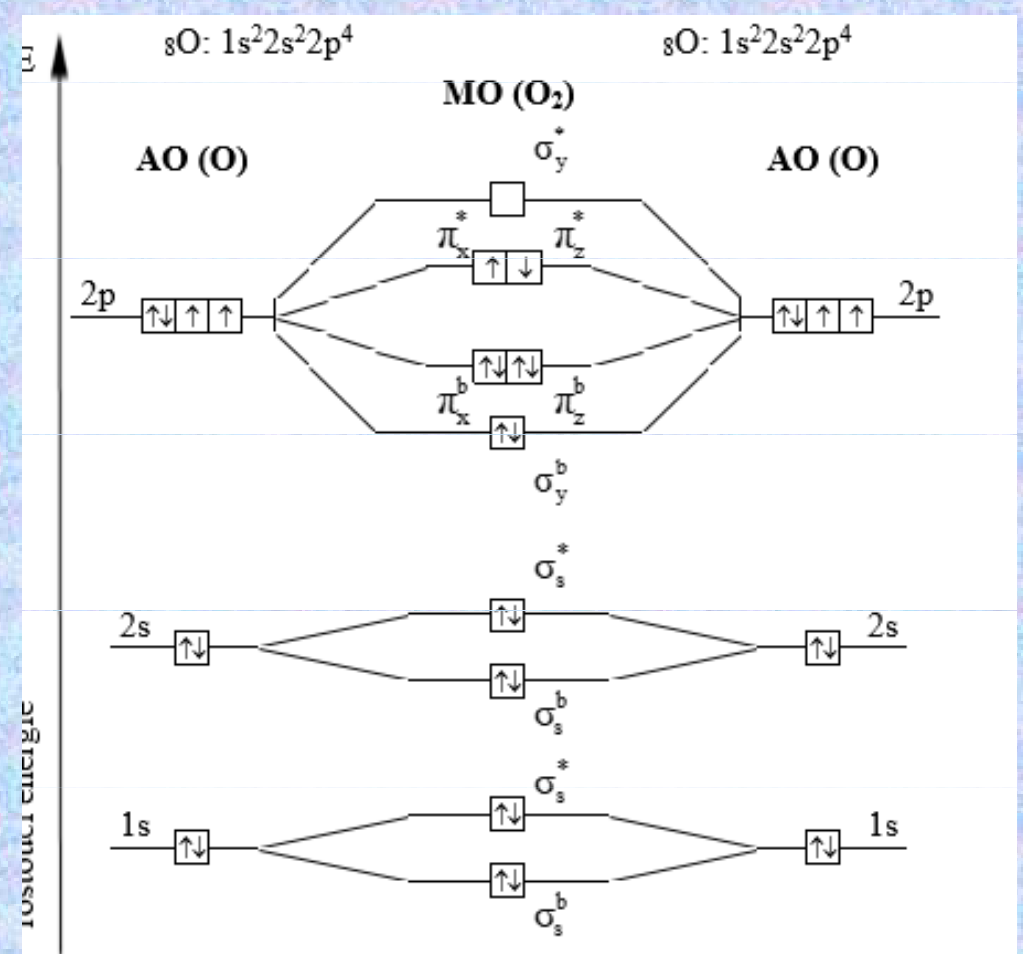
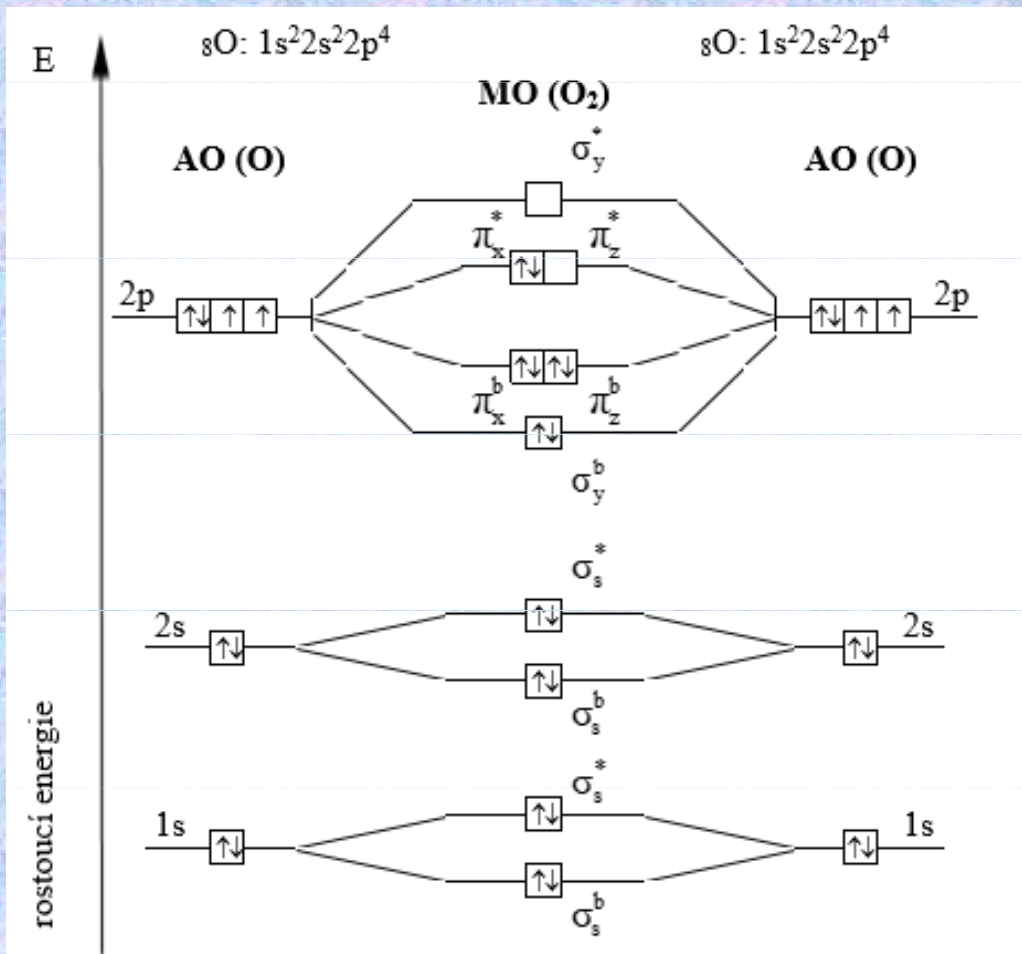
- Velmi reaktivní (silné oxidační vlastnosti)
- Zpravidla reaguje přímo (s výjimkou halogenů vzácných plynů a některých ušlechtilých kovů)
- Reakce jsou zpravidla exotermické (vznik světla a tepla - **hoření**)

MO molekuly kyslíku v tripletovém stavu



Obr. 10-10: Diagram MO pro stabilnější formu O_2 (tripletový stav).

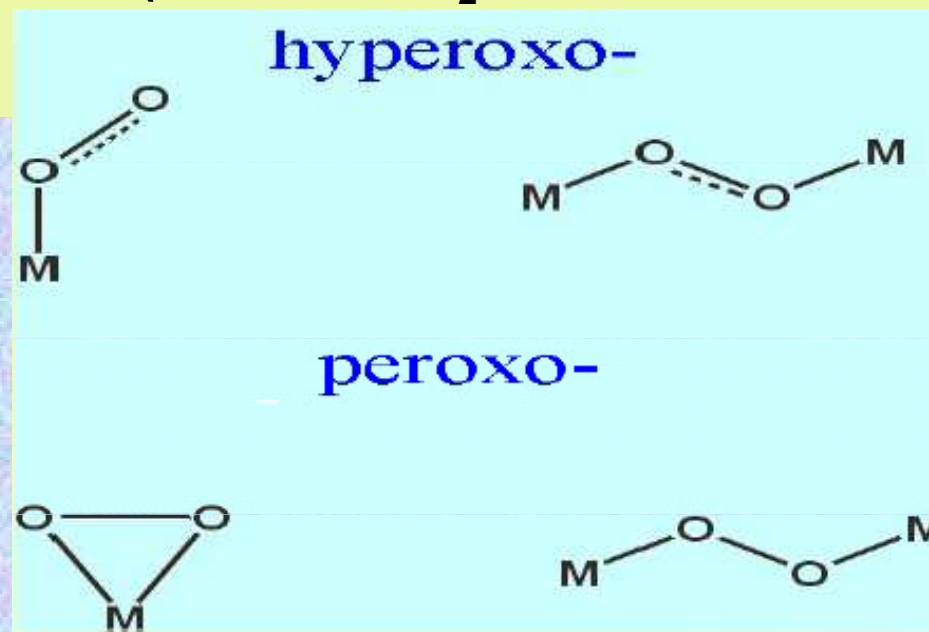
Singletový kyslík



Pozn: může vznikat i ve vyšších vrstvách atmosféry

Kyslík – vazebné poměry

- Vytváří kovalentní vazby s kovy i nekovy
- Zpravidla vystupuje jako **elektronegativní složka sloučeniny**
- Jako elektropozitivní vystupuje ve sloučeninách s fluorem – difluorid dikyslíku **O₂F₂**
- **O₂⁺** - kation dioxygenylový pouze s fluoroanionty BF₄⁻, PtF₆⁻, PF₆⁻
- Může vytvářet až 4 σ vazby (občas doplněné π vaz. interakcí)
- K.č. v komplexech je až 8 (v oxidech M₂O s antifuoritovou strukturou).
- Dikyslík jako ligand



Kyslík - vazebné možnosti kyslíku

Typ hybridizace	Typ vazby	Příklady
	iontová	K_2O , BaO
sp^3	4σ	ZnO , Al_2O_3 , $Be_4O(CH_3COO)_6$
	$3\sigma + 1 \text{ vp}$	H_3O^+ , $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$
	$2\sigma + 2 \text{ vp}$	H_2O , Cl_2O , R_2O
	$1\sigma + 3 \text{ vp}$, event. $1\sigma + 2 \text{ vp} + 1\pi$ delok.	R_3PO , R_2SO
sp^2	$2\sigma + 1\text{vp} + 1\pi$ delok.	O_3 (středový atom)
	$1\sigma + 2 \text{ vp} + 1\pi$	ketony
sp	$1\sigma + 1 \text{ vp} + 2\pi$	CO , NO^+

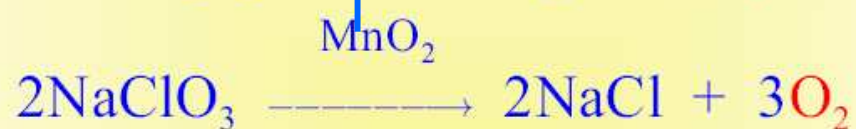
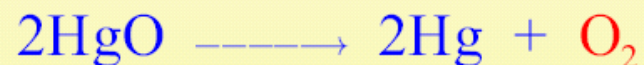
vp – volný (=nevazebný) elektronový pár

Kyslík – příprava a výroba

Příprava:

elektrolýza vody

termický rozklad oxidů, peroxidů a některých solí



reakcí vyšších oxidů s kyselinou sírovou



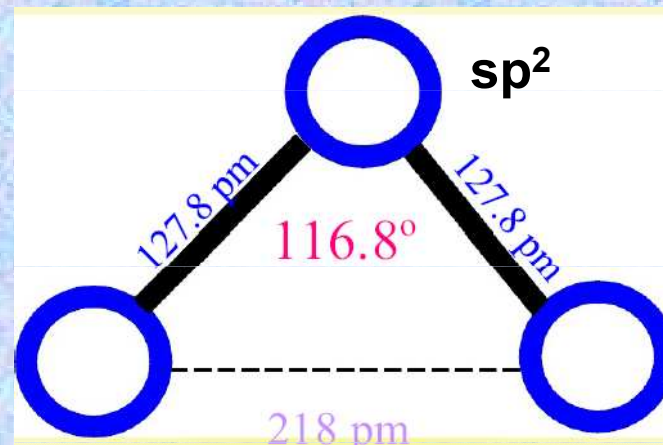
Výroba:

frakční destilací zkapalněného vzduchu

(t.v. dusíku $-196\text{ }^\circ\text{C}$, kyslíku $-183\text{ }^\circ\text{C}$)

Ozon

- **Velmi reaktivní**
- **Silné oxidační účinky v plynném stavu a v roztoku**
- **V kyselých roztocích je stabilnější než v alkalických**



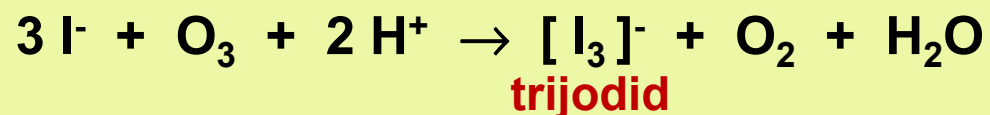
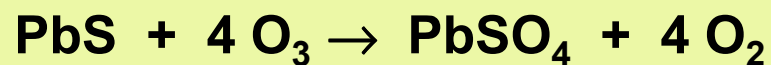
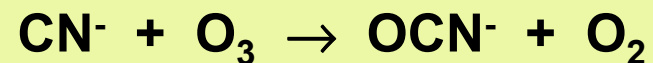
Stanovení:



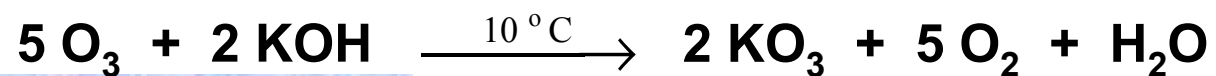
jodometrické stanovení ozonu

Příprava : účinkem tichého el. výboje na vzdušný kyslík
termicky rozkladem kyseliny hydrogenjodisté

Ozon - vlastnosti



Se suchými práškovými hydroxidy alkalických kovů vytváří ozonidy KO_3



Použití ozonu:

- ke sterilizaci vody,
- čištění vzduchu,
- bělení olejů a škrobu

Sloučeniny kyslíku – oxidy

Rozdělení oxidů:

podle druhu vazby

- Iontové
 - Podvojně
 - ▶ Perovskit ABO_3 (A B)
 - ▶ Ilmenit ABO_3 (A B)
 - ▶ Spinel AB_2O_4
 - Kovalentní
 - Polymerní
 - ▶ řetězové $HgO, (SeO_2)_n, \dots$
 - ▶ vrstevnaté SnO, MoO_3, \dots
 - Molekulové CO_2, OsO_4, \dots

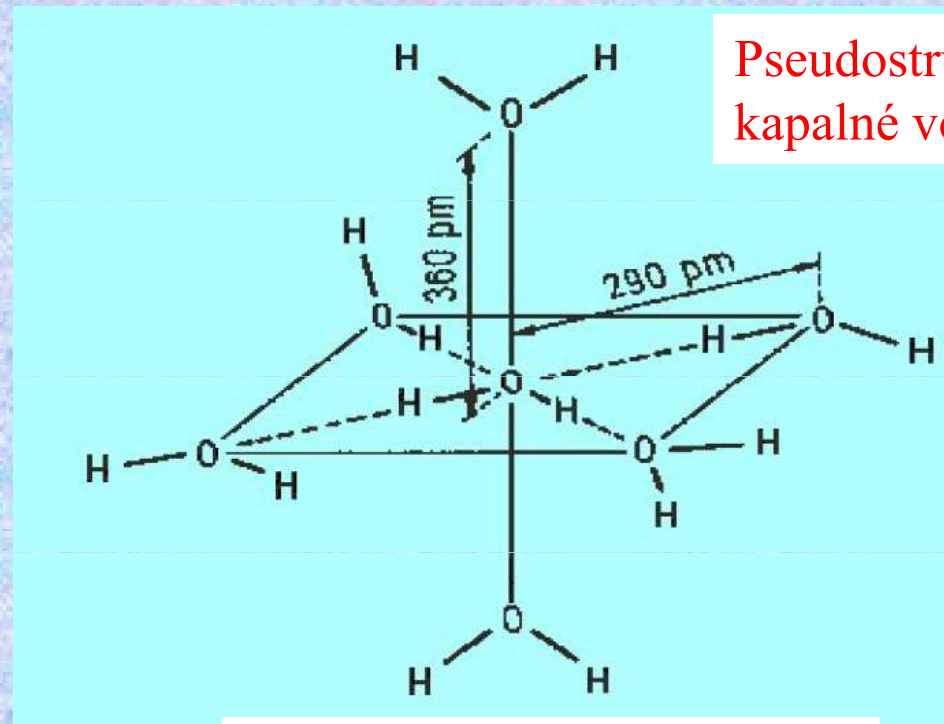
podle charakteru

- Kyselé B_2O_3, SO_3, \dots
 - $B_2O_3 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3BO_3$
- Bazické Na_2O, CaO, \dots
 - $CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$
 - $CuO + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$
- Amfoterní ZnO, Al_2O_3, \dots
 - $ZnO + 2H_3O^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 3H_2O$
 - $ZnO + 2OH^- + H_2O \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$
- Indiferentní CO, N_2O, NO, \dots

Sloučeniny kyslíku – voda

Výjimečná látka:

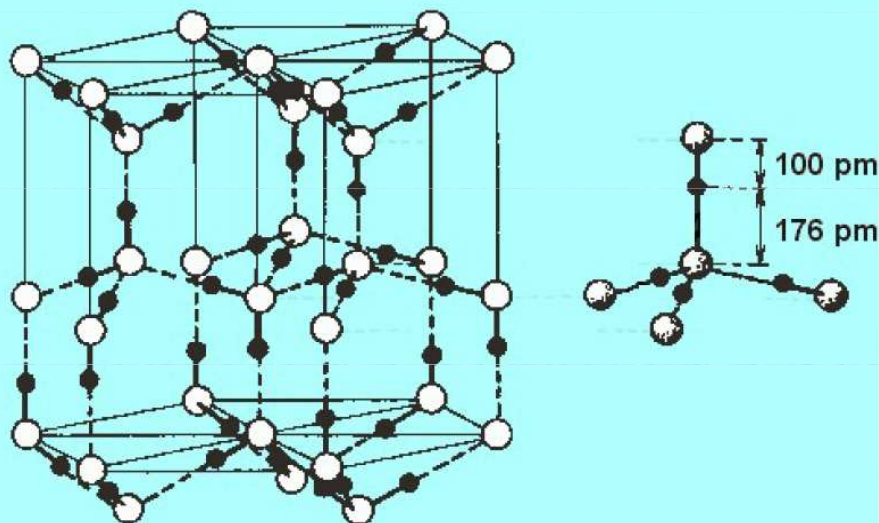
- vodíkové můstky \Rightarrow vysoké t.t. a t.v., vysoká hodnota skup. tepel
- termicky stabilní
- nejpoužívanější protické rozpouštědlo
- vazba H—O, i když je polární, je velmi pevná, vazebná energie je 464 kJ mol^{-1}



Pseudostruktura kapalně vody

tetragonální soustava

Struktura ledu I h



- existuje mnoho kryst. modifikací ledu
- **hexagonální led** s prázdnou mřížkou umožňuje vznik klathrátů



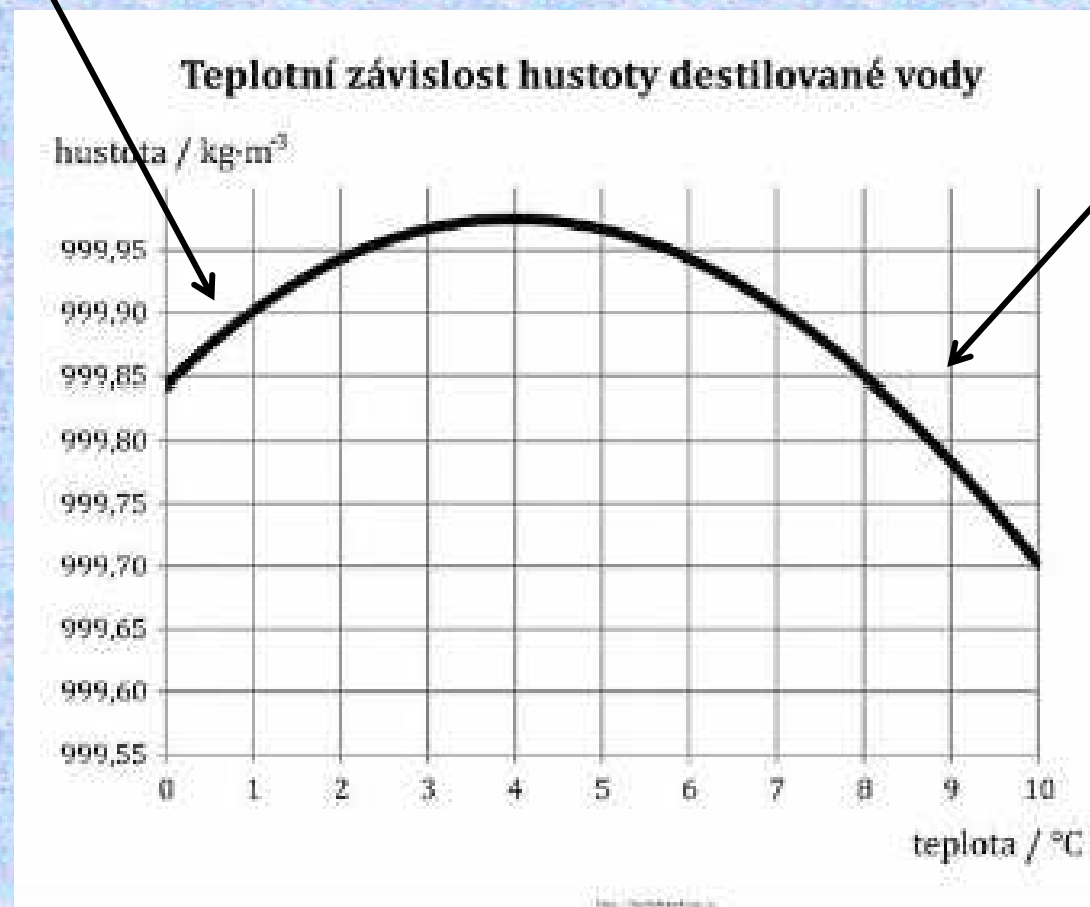
Anomálie vody

- souvisí s hustotou vody, která je nejvyšší je při 3,98 °C

Šesterečné struktury podobné ledu – jsou „prázdňější“ – tedy pokles hustoty

Hustota vody se řídí vztahem

$$\rho = \frac{m}{V}$$



- Voda má vysokou permitivitu (dielektrickou konstantu, $\epsilon = 78$) a je schopna solvatovat jak kationty, tak anionty.
- Je proto vynikajícím rozpouštědlem velkého množství iontových sloučenin.
- Je též dobře mísitelná i s řadou kovalentních organických rozpouštědel (alkoholy, aceton, karboxylové kyseliny, dioxan, tetrahydrofuran, dimethylformamid, dimethylsulfoxid, hexamethylfosforyltriamid, aj.).
- Řada polárních kovalentních sloučenin se ve vodě rozpouští za disociace (HCl , H_2SO_4) – potenciální elektrolyty.

Sloučeniny kyslíku – voda

- Vlastnosti vody ovlivňuje množství rozpuštěných látek, pro řadu použití musíme vodu upravovat, zbavovat ji příměsí.
- Běžná pitná voda obsahuje většinou (vedle jiných) chloridy, sírany a hydrogenuhličitany hořečnaté a vápenaté (v max. povoleném množství do 1,5 g/l), jejich přítomnost způsobuje tzv. **tvrdost vody**.
- **Tvrdost vody – trvalá** (sírany) **a přechodná** (hydrogenuhličitany Ca a Mg)
- I poměrně čistá voda dešťová obsahuje rozpuštěné plyny (CO_2 , NH_3 , H_2S , SO_2).

Dnes se většina vody upravuje ve vodárnách:

- čiření - srážení koloidů sorpcí na $\text{Fe}(\text{OH})_3$, event. $\text{Al}(\text{OH})_3$
- následná filtrace,
- změkčování pomocí ionexů,
- dezinfekce chlorem či ozonem.

Pozn.: K dosažení nejvyšší čistoty vody se používá destilace nebo iontově výměnné techniky (deionizovaná voda).

Sloučeniny kyslíku – vazebné schopnosti vody

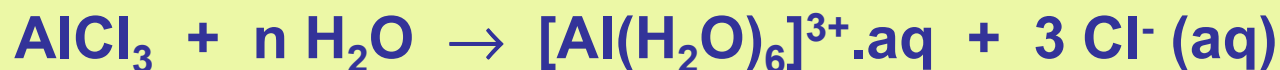
- může být vázána v **komplexních kationtech donor-akceptorovou vazbou** via volný elektronový pár na atomu kyslíku, např. $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.
- méně často je voda vázána na anionty pomocí vodíkového můstku, např. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kdy jedna molekula H_2O zprostředkovává vodíkovými můstky vazbu mezi $[\text{SO}_4]^{2-}$ anionty.



- voda může jako součástí struktury krystalů, např. $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aj.

Sloučeniny kyslíku – voda

Voda může též **hydrolyzovat** (**solvolyzovat**) látky, jejichž centrální atom má velkou afinitu ke kyslíku, např. :



- Ionizační konstanta vody: $K_{rov\text{n}} = [\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]^2 = 3,23 \cdot 10^{-18}$
- Iontový součin vody: $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{OH}^-] \cong 10^{-14} \Rightarrow$ definice pH

Tato konstanta je sice nízká, projevuje se však reakcí s řadou „solí“ kyselin slabších, jako jsou alkoholáty, amidy, iontové nitridy, fosfidy, silicidy a boridy, vedoucích k hydroxidům a příslušným hydridům (alkoholy, NH_3 , PH_3 , silany, borany).

Deuteriumoxid, D_2O (těžká voda)

- nachází se v malém množství v běžné vodě.
- získává se elektrolýzou vody, kdy se lehký vodík vylučuje rychleji než deuterium, a proto se D_2O hromadí v elektrolytu.
- Dnes se získává v mnohatunových množstvích pro provoz jaderných reaktorů (**chladicí médium, moderátor rychlých neutronů**), pro studium konstituce látek NMR metodou, kinetická měření, atd.
- Chemicky se D_2O neliší od H_2O (snad jen tím, že reakce v D_2O probíhají pomaleji – izotopový efekt).
- Díky menší permitivitě D_2O je též rozpustnost solí v D_2O menší.
- Také autoprotolýza D_2O je nižší.
- Zřetelný rozdíl je u fyzikálních konstant.

Sloučeniny kyslíku – těžká voda D_2O , T_2O

Vlastnosti H_2O , D_2O a T_2O

	H_2O	D_2O	T_2O
relativní molekulová hmotnost	18,015	20,028	22,032
teplota tání °C	0,00	3,81	4,48
teplota varu °C	100,00	101,42	101,51
hustota (25 °C, g cm ⁻³)	0,99701	1,1044	1,2138
maximální hustota (g cm ⁻³)	1,000	1,1059	1,2150
relativní permitivita	78,39	78,06	-
disociační konstanta	$1,821 \cdot 10^{-16}$	$3,54 \cdot 10^{-17}$	$1,1 \cdot 10^{-17}$
iontový produkt	$1,008 \cdot 10^{-14}$	$1,95 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-16}$

Sloučeniny kyslíku – peroxid vodíku

byl poprvé získán rozkladem peroxidu barnatého kyselinou sírovou:



Dnes se vyrábí např. anodickou oxidací kyseliny sírové

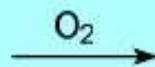
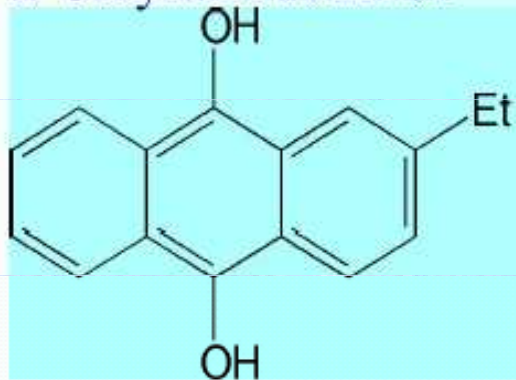


a následnou hydrolýzou a oddestilováním H_2O_2 ve vakuu :

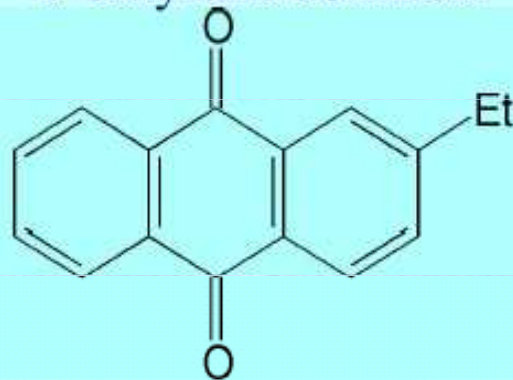


Výroba peroxidu vodíku

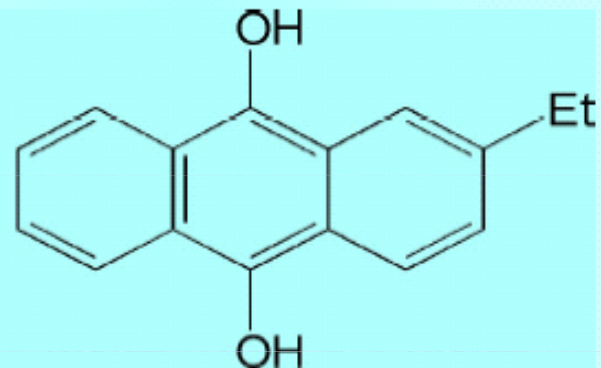
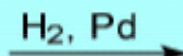
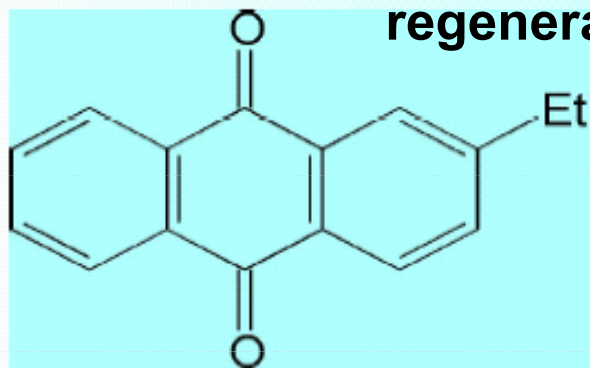
2-ethylantrachinol



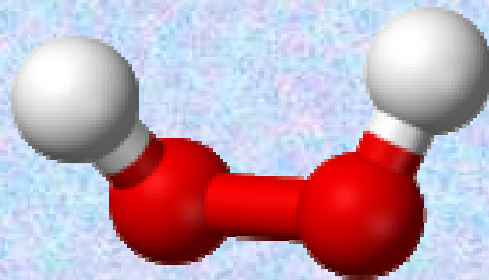
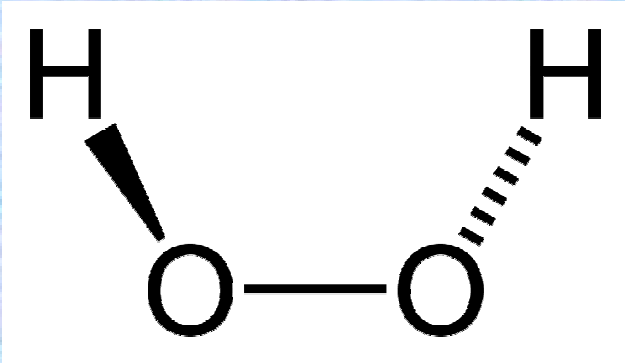
2-ethylantrachinon



regenerace substrátu



Sloučeniny kyslíku – peroxid vodíku



- Molekula H_2O_2 je lomená, s vazbou —O—O— .
- vazebný úhel H—O—O je asi $96,9^\circ$,
- roviny obou —OH vazeb mají diedrický úhel $93,6^\circ$,
- v krystalickém i plynném stavu jsou tyto hodnoty poněkud odlišné.
- Oba atomy kyslíku jsou v hybridním stavu sp^3

Koncentrovaný roztok způsobuje poleptání



Peroxid vodíku – vlastnosti a reakce

- Peroxid vodíku je poněkud silnější kyselina než voda ($K_a = 1,78 \cdot 10^{-12}$).
- Je proto schopen tvořit soli – **peroxydy a hydrogenperoxydy**.
- Tyto soli jsou však ve vodném roztoku silně hydrolyzovány a odštěpují kyslík (považením úplně, totéž platí i pro rozklad peroxidu vodíku v alkalickém prostředí).



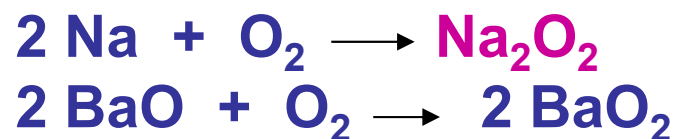
⇒ peroxid lze stanovit i jodometricky



permanganátometrické stanovení peroxidu vodíku

Peroxid vodíku – *solí peroxidu vodíku*

- **Hydrogenperoxydy** H-O-O⁻ byly popsány pouze u alkalických kovů. Dají se izolovat pouze jako peroxohydráty, např. NaHO₂·1/2H₂O₂.
- **Peroxidy** s aniontem O₂²⁻ známe dobře u alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Nejsnáze dostupné jsou Na₂O₂ a BaO₂, vznikající za zvýšené teploty podle rovnic:



Všechny peroxidy mají ve struktuře zachovánu vazbu —O—O—.

- **Hyperoxydy** tvoří některé těžší alkalické kovy. Obsahují anion O₂⁻, jsou tedy paramagnetické a oranžově až hnědě zbarvené.

Vznikají též přímým slučováním. Vodou se hydrolyzují:



Z hlediska praktického využití je významná reakce



Peroxid vodíku – výroba a skladování

- **vakuovou destilací vodné fáze se zkoncentruje na 30% roztok a jako takový přichází do prodeje.**
- **vyšší koncentrace (dají se získat vakuovým zahušťováním) jsou nebezpečné**
- **může docházet, zvláště za katalytického působení některých kovů, MnO_2 , prachu i alkálií ze skla, k explozivnímu rozkladu.**
- **proto se i roztoky H_2O_2 uchovávají v PE lahvích a stabilizují se přidavkem H_3PO_4 , H_2SO_4 , močoviny, acetanilidu, apod.**

Peroxid vodíku – použití

Použití peroxidu vodíku i peroxidů je velké.

- převážná část vyráběného H_2O_2 slouží k bělení textilií, papíru, slámy, kůže,
- k výrobě bělicích detergentů (peroxoboritany, peroxouhličitany),
- k dezinfekci,
- k výrobě epoxidů, atd.

Světová roční produkce H_2O_2 je v řádu milionu tun !

V praxi (kadeřnictví, bělicí zubní pasty, bělicí prací prášky)
krystalohydráty peroxidu vodíku (močovina, boritany).